Digitized by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



Bauchhöhle in die beiden Nierenvenen fortsetzt (somit keine Nierenpfortader wird), und durch einen starken Ast, welcher selbst grösser als die Nierenvenen ist, in Pfortader übergeht, liegt unter der *Aorta caudalis*.

Schlüsslich muss noch erwähnt werden, dass sämmtliche arterielle Gefässe ohne Unterschied (nur den Aortenstamm ausgenommen), in dem Lumen der Lymph-Gefässe eingeschlossen liegen.

## *Bemerkungen zu Jacquelain's Äquivalentbestimmung des Phosphors.*

Von dem w. M. **Prof. A. Schrötter.**

Herr Jacquelain hat der Akademie zu Paris in ihrer Sitzung vom 22. December v. J. [1]) eine Note über das Äquivalent des Phosphors vorgelegt, nach welcher dasselbe = 29·83 sein soll, während sich aus meinen, vor kurzem im Auszuge veröffentlichten Versuchen, die Zahl 31 für dasselbe ergeben hat [2]). Da ohne Zweifel Äquivalentbestimmungen ganz werthlos sind, wenn sie nicht einen höheren Grad von Genauigkeit erreichen, als die bereits vorhandenen, so hielt ich es für nothwendig ein Verfahren zu wählen, welches, wie ich auch jetzt noch überzeugt bin, allen Anforderungen der Wissenschaft nach ihrem gegenwärtigen Standpunkte entspricht. Für ein solches ist es nicht genügend bloss jene Fehlerquellen zu vermeiden, deren Beseitigung sich gewissermassen von selbst versteht, wie jene die aus unvollkommener Zusammenstellung der Apparate, Unreinheit der Substanzen u. dgl. herrühren; sondern es ist noch überdies unerlässlich, dass die gewählten Methoden ihrem Principe nach richtig, d. h. unabhängig von andern

[1]) Comptes Rendus etc. T. XXXIII. S. 693.

[2]) Die vollständige Abhandlung hierüber habe ich der k. Akademie in der Sitzung vom 3. Jänner 1851 vorgelegt. Im Bande VI, S. 58, der Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe erschien ein kurzer Auszug, der die numerischen Endresultate vollständig enthält und von mehreren geschätzten Zeitschriften aufgenommen wurde. Herrn Jacquelain ist diese Arbeit offenbar noch unbekannt gewesen, als er seine Note veröffentlichte.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



Äquivalenten seien, und dass dazu nicht Verbindungen gewählt werden, deren Eigenschaften gerade für derlei Bestimmungen ungünstig sind.

Bei Herrn Jacquelain, dieselbe Sorgfalt voraussetzend, war ich daher sehr begierig den, wie ich erwarten musste, tief liegenden Grund einer so bedeutenden Abweichung in unseren Resultaten zu erfahren. Nicht gering war daher mein Erstaunen, als ich sah, dass Herr Jacquelain, ungeachtet mancher sinnreichen Kunstgriffe, aber auch nicht Eine der Rücksichten beobachtete, welche überhaupt jede numerische Bestimmung, geschweige denn eine fundamentale erfordert.

Statt vor allem Verbindungen von ganz constanter Zusammensetzung zu wählen, gründet Herr Jacquelain seine Untersuchung auf die Chloride des Phosphors, welche schon Herrn Pelouze zu falschen Resultaten führten. Herr Jacquelain selbst hat in seiner Note so treffende Beweise für die Unbeständigkeit des Chlorürs in seiner Zusammensetzung gegeben, dass, wäre dies der Zweck seiner Arbeit gewesen, sie demselben vollkommen entsprochen haben würde. Der niedrige Siedepunkt des Phosphorchlorürs und das ausserordentlich grosse Bestreben desselben, aus der Luft Wasser aufzunehmen und dasselbe zu zersetzen, sind überdies Eigenschaften, welche diesen Körper für Äquivalentbestimmungen gewiss nicht besonders empfehlen.

Herr Jacquelain zersetzt eine gewogene Menge von sehr sorgfältig präparirtem und gereinigtem Phosphorchlorür zuerst mit Wasser, dann nach Zusatz von Salpetersäure mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und schliesst hieraus auf die Menge des darin enthaltenen Chlors; oder er oxydirt die durch den Zusatz von Wasser erhaltene phosphorige Säure mittelst Chlor zu Phosphorsäure, entfernt durch fortgesetztes Digeriren bei 90° C. alles (?) überschüssige Hydrochlor, setzt dann eine bekannte Menge von Bleioxydhydrat zu und erhält so ein Gemenge von phosphorsaurem und freiem Bleioxyd. Durch Subtraction der, dem angewendeten Bleioxydhydrate entsprechenden bekannten Menge des Bleioxydes findet er dann die Menge der gebildeten Phosphorsäure, und hieraus das Äquivalent des Phosphors.

Will man auch annehmen, dass es der Geschicklichkeit des Herrn Jacquelain gelungen sei, bei der Reihe von Operationen

die jede seiner Bestimmungen erfordert, alle bedeutenderen Fehler zu vermeiden, und gibt man selbst zu, was übrigens kaum erlaubt sein dürfte, dass alle Processe so vollständig vor sich gehen, wie er voraussetzt, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass der eingeschlagene Weg principiell ein falscher ist, da die auf demselben für das Äquivalent des Phosphors gefundenen Zahlen von den Äquivalenten des Chlors, Wasserstoffes, Stickstoffes, Silbers und Bleies abhängen, und folglich, wie die unten folgenden Formeln deutlich zeigen, von allen Fehlern mehr oder weniger afficirt werden, die den Äquivalenten dieser Körper allenfalls noch anhängen.

Ein Blick auf die von Herrn Jacquelain erhaltenen Zahlen zeigt die Richtigkeit des Gesagten, zumal wenn man dieselbe so gruppirt, dass sie leicht verglichen werden können. Hierbei muss bemerkt werden, dass Herr Jacquelain das Äquivalent des Chlors gleich 442·6 oder für $H = I$ gleich 35·4 annimmt, während man es jetzt allgemein nach den Untersuchungen von Marignac und Mauméne gleich 35·5 setzt. Ich werde daher diese letzte Zahl bei der folgenden Berechnung zu Grunde legen, wodurch das Endresultat der Bestimmungen von Jacquelain zwar etwas höher ausfällt, was aber ohne Einfluss auf den relativen Werth der von demselben gefundenen Zahlen ist.

Derselbe hat im Ganzen zehn Bestimmungen gemacht, davon sechs mit Phosphorchlorür und salpetersaurem Silberoxyd, drei mittelst Bleioxydhydrat, und Eine, von der später die Rede sein wird, mittelst Phosphorchlorid.

Die mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen Zahlen sind folgende:

| | a | | | | b | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1·2130 | Grm. | $PCl_3$ | entsprachen | 3·1175 | Silber |
| 2. | 1·4090 | „ | „ | „ | 3·6150 | „ |
| 4. | 0·3005 | „ | „ | „ | 1·1750 | „ |
| 6. | 0·5743 | „ | „ | „ | 1·7750 | „ |
| 7. | 0·5410 | „ | „ | „ | 1·2900 | „ |
| 8. | 1·3400 | „ | „ | „ | 3·1925 | „ |

berechnet man hieraus das Äquivalent $P$ des Phosphors nach der Formel:

$$P = 3\left(\frac{a}{b}\,108{\cdot}1 - 35{\cdot}5\right).$$

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/



worin $a$ die Gewichtsmenge des Phosphorchlorürs, $b$ die des entsprechenden Silbers bedeuten, so findet man die Zahlen

| | | |
|---|---|---|
| aus | 1. . . . . | $P = 19{\cdot}68$ |
| „ | 2. . . . . | „ $= 19{\cdot}91$ |
| „ | 4. . . . . | „ $= 31{\cdot}64$ |
| „ | 6. . . . . | „ $= 29{\cdot}34$ |
| „ | 7. . . . . | „ $= 29{\cdot}50$ |
| „ | 8. . . . . | „ $= 29{\cdot}61$ |

Bei 1 und 2 war das Phosphorchlorür längere Zeit mit trockenem Phosphor in Berührung gelassen und dann zweimal bei 85° C. destillirt, bei 4 stand es durch zwölf Stunden mit Zinnamalgam in Berührung. Das Chlorür enthielt also, wie Herr Jacquelain selbst bemerkt, in den einem Falle zu viel, in dem andern zu wenig Phosphor.

Für die Versuche 6, 7 und 8 wurde das zu viel Chlor enthaltende Chlorür noch zweimal bei 88° C. destillirt, aber auch diese Zahlen stimmen unter einander wenig, was nicht befremden kann, da nicht wohl einzusehen ist, wie der Ueberschuss an Chlor durch wiederholte Destillationen hätte beseitigt werden können.

Durch Behandlung des auf die eben angegebenen Arten rectificirten Chlorürs mit Bleioxydhydrat erhielt Herr Jacquelain folgende Resultate:

| | c | | | d | |
|---|---|---|---|---|---|
| 3. | 1·7560 | $PCl_3$ | entsprachen | 0·893 | $PO_5$ |
| 5. | 1·4905 | „ | „ | 0·852 | „ |
| 9. | 1·9625 | „ | „ | 1·026 | „ |

Berechnet man hieraus das Äquivalent des Phosphors nach der Formel:

$$P = 5\left(\frac{21{\cdot}3\,d - 8c}{c - d}\right)$$

wo $c$ die Gewichtsmenge des Phosphorchlorürs, $d$ die der entsprechenden Phosphorsäure bedeuten, so findet man

| | | |
|---|---|---|
| aus | 3. | $P = 28{\cdot}81$ |
| „ | 5. | „ $= 48{\cdot}74$ |
| „ | 9. | „ $= 32{\cdot}86$. |

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



Diese enormen Abweichungen in den Zahlenresultaten bestätigen das oben Gesagte mehr als wünschenswerth ist, und es bleibt nur noch zu zeigen übrig, wie Herr Jacquelain trotz dieser geringen Uebereinstimmung dennoch zu definitiven numerischen Werthen gelangte.

Der Weg, welcher ihn hiezu führte, ist eigenthümlich genug. Derselbe bereitete nämlich mit grosser Vorsicht Phosphorchlorid, zerlegte es mit Wasser, behandelte die erhaltene Phosphorsäure auf die oben angezeigte Art, und setzte eine bekannte Menge von Bleioxydhydrat zu. Er erhielt so

10. aus 0·5685 Grm. trockenen Phosphor
1·3310 Grm. Phosphorsäure, welcher somit
0·7625 Grm. Sauerstoff entsprechen.

Hieraus berechnet sich das Äquivalent des Phosphors zu 29·82.

Obwohl nun nicht der schwächste Grund vorhanden ist, diese Zahl für richtiger als die übrigen zu halten, so sieht sie Herr Jacquelain dennoch als eine Bestätigung der Versuche 6, 7, 8 und 9 an, ungeachtet der letztere $P = 32·86$ gibt, nimmt dann aus allen fünf Bestimmungen das Mittel, und findet so als Endresultat für das Äquivalent des Phosphors die Zahl 29·83.

Legt man die Zahlen, wie ich sie oben aus diesen vier Versuchen berechnet habe, zu Grunde und combinirt sie mit Nr. 10, so findet man $P = 30·23$.

Die Abweichung von der Zahl, welche ich für das Äquivalent des Phosphors aufgestellt habe, beträgt also 0·77 und würde noch weit grösser sein, wenn der Versuch 9 nicht in das obige Mittel mit einbezogen wird, wie es eigentlich geschehen sollte, denn dann erhielte man $P = 29·37$.

Ich kann nicht schliessen, ohne den Wunsch auszudrücken, dass Äquivalentbestimmungen wie die obigen sich doch ja nicht oft wiederholen möchten, indem dies entweder zu grosser Verwirrung führen, oder mindestens Arbeiten wie die vorliegende hervorrufen würde, die wahrlich nicht zu den angenehmen gehören, und wenn auch nothwendig, doch zur Förderung der Wissenschaft nichts beitragen.